

(51)

Int. Cl.:

C 07 c, 127/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 o, 17/03

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2139 278

Aktenzeichen: P 21 39 278.9

Anmeldetag: 5. August 1971

Offenlegungstag: 10. Februar 1972

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 6. August 1970

(33)

Land: Großbritannien

(31)

Aktenzeichen: 38046-70

(54)

Bezeichnung: Verfahren zum Verhindern der Neigung des Harnstoffs, zusammenzubacken

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Compagnie Neerlandaise de l'Azote, S. A., Brüssel

Vertreter gem. § 16 PatG: Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.;
 Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.;
 Patentanwälte, 8000 München und 2000 Hamburg

(72)

Als Erfinder benannt: Hijfte, Willy Henri Prudent van, Assenede;
 Goethals, Rafael Arsene Jozef, Ertvelde (Belgien)

DT 2139278

DR. E. WIEGAND DIPL.-ING. W. NIEMANN
DR. M. KOHLER DIPL.-ING. C. GERNHARDT
MÜNCHEN HAMBURG

TELEFON: 55 54 76
TELEGRAMME: KARPATENT

8000 MÜNCHEN 15,
NUSSBAUMSTRASSE 10

5. August 1971

W. 40. 638/71

Compagnie Néerlandaise de l'Azote
(Société Anonyme)

B r ü s s e l (Belgien)

Verfahren zum Verhindern der Neigung des Harnstoffs,
zusammenzubacken

Die Erfindung bezieht sich im allgemeinen auf eine Verbesserung von Harnstoffkörpern, wie -kristallen, -körnern, -prills^{*)} u.dgl. insbesondere auf ein Verfahren zum Erhalten solcher Harnstoffkörper mit einer verringerten Neigung, zusammenzubacken.

Harnstoff wird meistens durch Reaktion von Ammoniak mit Kohlendioxyd bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck hergestellt. Für die kommerzielle Durchführung dieser Reaktion sind verschiedene Verfahren bekannt (siehe z.B. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, second edition, volume 21 (1970), Seiten 42 - 51), die normaliter eine 70 - 80%ige wässrige Harnstofflösung ergeben. Diese Lösung kann in unterschiedlichen Weisen zu Harnstoffkörpern, wie -kristallen, -körnern, -prills u.dgl. verarbeitet werden (siehe z.B. Kirk-Othmer, o.c., second edition, volume 21 (1970), Seiten 51 - 52). Die so erhaltenen Harnstoffkörper haben die störende Neigung, zusammenzubacken, welche Neigung je nach der Weise, in der die Harnstofflösung auf Harnstoffkörper verarbeitet wurde, einigermaßen schwanken kann. Dieser Neigung wegen kann man das Harnstoffprodukt nicht, ohne besondere

*) Klümpchen

Vork hrungen zu tr ffen, auf / lagern oder transportieren. Auch ist si nicht selten Ursache davon, dass sich in anfänglich frei fliessendes Produkt nach inig r Zeit in ein harte massive Masse ändert, die nur mit grossem Zeit- und Energieaufwand zu einem handhabbaren Produkt verklein rt werden kann.

Es wurden bereits mehrere Vorschläge gemacht, die Neigung von Harnstoff körnern, wie -kristallen, -körnern, -prills, -granalien, u.dgl. zusammenzubacken, zu verringern. Bei diesen früheren Vorschlägen lassen sich im allgemeinen zwei Gruppen unterscheiden. Die erste Gruppe umfasst Verfahren, wobei der Harnstoff im kristallisierten Zustand einer Behandlung unterzogen wird, welche Behandlung meist den Zusatz einer oder mehrerer bestimmten Verbindungen, wie Magnesiumkarbonat, Kreide, Kieselgur, Kalziumsulfat, Ton, mit oberflächenaktiven Stoffen, wie Sulfonaten oder Aminen, behandelter Ton u.dgl., umfasst. Im allgemeinen wird der Harnstoff durch diese Zusätze verunreinigt mit Fremdkörpern, die bei der Benutzung mehr oder weniger stören. Ausserdem sind diese Zusätze öfters nicht- oder schlecht-wasserlöslich, so dass damit behandelter Harnstoff beim Lösen in Wasser keine klaren Lösungen ergibt, was für mehrere Anwendungszwecke von Nachteil ist.

Zu dieser ersten Gruppe gehört auch ein handelsübliches Präparat, das aus einem Gemisch aus Polyvinylacetat, einem Harnstoff-formaldehydkondensat und einem Detergens besteht. Mit diesem Präparat behandelter Harnstoff ergibt beim Lösen in Wasser eine starkschäumende Lösung. Bei Lagerung von mit diesem Präparat behandeltem Harnstoff in Polyäthylensäcken lösen sich schon nach einigen Tagen die Schweissnähte der Säcke.

Die zweite Gruppe umfasst Verfahren, wobei bestimmte Verbindungen der bei der Harnstoffsynthese erhaltenen Harnstoffschmelze zugegeben werden, bevor diese Schmelze auf Harnstoffkörper, wie -kristalle, -körner, -prills, -granalien u.dgl. verarbeitet wird. Ein Beispiel hiervon ist ein oberflächenaktiver Stoff, z.B. ein Alkylarylsulfonat oder ein Naphthalinsulfonat, der die Kristallform des aus der Schmelze auskristallisierenden Harnstoffes derart beeinflusst, dass seine Neigung, zusammenzubacken einigermaßen verringert wird, jedoch die wässrigen Lösungen des Harnstoffs aufschäumen lassen kann und sie für bestimmte Anwendungszwecke, wie die Herstellung von Harnstoffleimen, ungeeignet macht.

Ein anderes Beispiel ist eine wässrige Lösung eines Harnstoff-formaldehydkondensats, erhalten durch Reaktion einer Mischung von 7 Mol Formaldehyd mit 3-5 Mol Harnstoff in saurem Medium. Dieses Kondensat enthält M thylenbindungen, wie sie in Methylendiharnst ff ($H_2N-CO-NH-CH_2-NH-CO-NH_2$) v rkommen. Diese 30 - 40% Wasser enthaltende Lösung wird nach kurzer Lagerung trübe, was die klare Löslichk it des damit behandelten Harnstoffes

beeinträchtigt.

Zweck der Erfindung ist, Mittel zu schaffen, welche die Neigung von Harnstoffkörpern, wie -kristallen, -körnern, -prille u.dgl. zusammenzubacken, verhindern, und welche Mittel obige Nachteile nicht aufweisen.

Erfindungsgemäss wird zu diesem Zweck eine wässrige Lösung benutzt, die eine wirksame Menge Dimethylolharnstoff und/oder Trimethylolharnstoff enthält, welche Lösung etwa 2 bis etwa 5 Mol gebundenes und freies Form-aldehyd pro Mol Harnstoff enthält.

Auf Grund von Gleichgewichtsreaktionen lässt sich annehmen, dass wässrige Lösungen des Trimethylolharnstoffs immer eine geringe Menge Dimethylolharnstoff enthalten werden und wässrige Lösungen des Dimethylolharnstoffs immer eine geringe Menge Trimethylolharnstoff. Das jedoch lässt sich analytisch kaum nachweisen oder messen. Deswegen werden in dieser Beschreibung nebst Ansprüchen Lösungen, die kein absichtlich gebildetes Gemisch aus Dimethylolharnstoff und Trimethylolharnstoff enthalten, jedoch in soweit sich ermitteln lässt als wirksamen Bestandteil nur Dimethylolharnstoff c.q. Trimethylolharnstoff enthalten, als "im wesentlichen Dimethylolharnstoff enthaltende Lösungen" bzw. "im wesentlichen Trimethylolharnstoff enthaltende Lösungen" bezeichnet.

Die erfindungsgemässe zu benutzende wässrige Lösung kann für Verfahren beider im Vorstehenden unterschiedenen Gruppen angewendet werden. Erfindungsgemäss lassen sich mithin Harnstoffkörper, wie -kristalle, -körner, -prills u.dgl. mit der wässrigen Lösung behandeln, es kann jedoch auch die wässrige Lösung einer bei der Harnstoffsynthese erhaltenen konzentrierten Harnstofflösung oder -schmelze zugegeben werden, bevor diese auf Festkörper, wie Kristalle, Körner, Prills u.dgl., verarbeitet werden. In beiden Fällen übt der erfindungsgemässe Zusatz seine Wirkung an der Oberfläche der Harnstoffkörper aus. Diese Wirkung besteht aus einer starken Verzögerung oder Verhinderung der Kristallisation an der Oberfläche der Harnstoffkörper. Die Zusammenbackung der Harnstoffkörner wird durch Auskristallisation und Umkristallisation an der Oberfläche der Körner vorhandener Harnstofflösung verursacht, durch welche Kristallisation Kristallbrücken zwischen den Körnern (Kristallen, Prills) gebildet werden. Durch den erfindungsgemässen Zusatz wird diese Kristallisation auf den Körnern vorhandener Harnstofflösung in starkem Masse verzögert, wodurch die Bildung der besagten Kristallbrücken unterbleibt oder in weitgehendem Masse verhindert wird. Das hat zur Folge, dass die Körnermasse ihren freifliessenden Charakter behält.

Wenn der erfindungsgemässe Zusatz in eine bei der Harnstoffsynthese erhaltene konzentrierte Harnstofflösung oder -schmelze aufgenommen wird,

4
bevor diese auf fest Harnstoffkörper verarbeitet wird, wird ein Teil des Zusatzes in die Körper eingebaut werden, so dass nur ein Teil der zugesetzten Menge an die Oberfläche der Körner gelangt, als dort, wo der Zusatz seine Wirkung ausüben kann. Bei dieser Ausführungsform der Erfindung wird dadurch eine grössere Menge des Zusatzes angewendet werden müssen, als bei der Ausführungsform bei welcher die fertigen Harnstoffkörper mit dem Zusatz behandelt werden, bei welcher Behandlung der Zusatz nicht in die Körper aufgenommen werden kann, sondern nur auf die Oberfläche der Körper aufgetragen wird. Letztere Ausführungsform ist mithin zu bevorzugen.

Nach der vorteilhaftesten Ausführungsform der Erfindung wird eine Masse aus Harnstoffkörpern, wie -kristallen, -körnern, -prills, -granalien u.dgl., mit einer wässrigen, im wesentlichen Trimethylolharnstoff enthaltenden Lösung in einer solchen Menge behandelt, dass etwa 3 bis etwa 300 g, zweckmässig etwa 30 bis etwa 150 g Trimethylolharnstoff pro 100 kg zu behandelnden Harnstoff geliefert wird. Selbstverständlich können auch grössere Mengen als 300 g Trimethylolharnstoff pro 100 kg zu behandelnden Harnstoff benutzt werden, das jedoch bietet keine besonderen Vorteile. Bei Benutzung geringerer Mengen Trimethylolharnstoff als 3 g/100 kg zu behandelnden Harnstoffs wird die Zusammenbackung der Harnstoffkörper meistens in ungenügender Masse verhindert. Während oder nach der Behandlung wird der Harnstoff vorzugsweise einer Durchmischung unterworfen, damit sich die Lösung gleichmässig über die Harnstoffkörper verteilt. Dazu kann die Lösung in einer zweckmässigen Mischvorrichtung dem Harnstoff zugegeben werden. Auch ist es möglich, die Behandlung in einem fluidisierten Bett der zu behandelnden Harnstoffkörper durchzuführen, wobei gleichzeitig etwas getrocknet werden kann. Selbstverständlich können auch andere Vorrichtungen zur Verwendung gelangen, in denen die Harnstoffkörper gleichzeitig besprüht und durchmischt werden können, oder zunächst gesprüht und dann durchmischt wird.

Die Harnstoffkörper werden vorzugsweise in warmem Zustand behandelt, z.B. bei einer Temperatur von etwa 40 bis 80°C, sie können jedoch auch in gekühltem Zustand, z.B. bei einer Temperatur von etwa 10 bis 40°C, behandelt werden. Wenn die Harnstoffkörper in warmem Zustand behandelt sind, werden sie zweckmässig nach der Behandlung bis auf eine 35°C nicht übersteigende Temperatur gekühlt. Wird eine Behandlungslösung von geringem Wassergehalt, z.B. 20% oder weniger benutzt, brauchen die behandelten Harnstoffkörper nicht nachgetrocknet zu werden.

Anstatt einer im wesentlichen Trimethylolharnstoff enthaltenden wässrigen Lösung kann auch eine im wesentlichen Dimethylolharnstoff enthaltende wässrige Lösung benutzt werden. Weil Dimethylolharnstoff bei Umgebungstemperatur nur eine beschränkte Wasserlöslichkeit hat (etwa 20%)

wird beim Behandeln mit einer Dimethylolharnstoff enthaltenden wässrigen Lösung eine verhältnismässig grosse Menge Wasser auf die Harnstoffkörper aufgebracht werden. Bei Benutzung einer solchen Lösung wird der behandelte Harnstoff mithin vorzugsweise nachgetrocknet bis das zugegebene, von der Behandlungslösung herrührende Wasser entfernt ist. Weil diese Nachtrocknung einen zusätzlichen Kostenaufwand fordert, wird die Benutzung einer im wesentlichen Trimethylolharnstoff enthaltenden Lösung wegen der grösseren Löslichkeit des Trimethylolharnstoffs der einer im wesentlichen Dimethylolharnstoff enthaltenden Lösung vorgezogen.

Gemäss der bereits genannten anderen Ausführungsform der Erfindung, welche wegen der benötigten grösseren Menge Zusatz weniger zu bevorzugen ist, als die im Vorstehenden beschriebene Ausführungsform, wird die Behandlungslösung einer bei der Harnstoffsynthese erhaltenen konzentrierten Harnstoffschmelze (mit einer Harnstoffkonzentration von über etwa 99,5%) oder halbkonzentrierten Harnstoffschmelze (mit einer Harnstoffkonzentration von etwa 80 - 99,5%) zugegeben, vorzugsweise eben bevor die Schmelze auf Körper, wie Kristalle, Körner, Prills u.dgl. verarbeitet wird. Die Behandlungslösung kann Dimethylolharnstoff und/oder Trimethylolharnstoff enthalten und wird in einer solchen Menge zugegeben, dass pro 100 kg Harnstoff in der Lösung oder Schmelze etwa 300 bis etwa 500 g, vorzugsweise etwa 60 bis etwa 300 g Di- und/oder Trimethylolharnstoff geliefert werden. Bei Benutzung von weniger als 30 g pro 100 kg Harnstoff wird die Zusammenbackung meistens ungenügender Masse verhindert. Die Benutzung von mehr als 500 g Di- oder Trimethylolharnstoff pro 100 kg Harnstoff bietet keine besonderen Vorteile. Die so behandelte Harnstofflösung oder -schmelze wird in bekannter Weise auf Kristalle, Körner, Prills u.dgl. verarbeitet, die zweckmässig bis auf eine Temperatur unter 35°C gekühlt werden.

Im wesentlichen Trimethylolharnstoff enthaltende wässrige Lösungen lassen sich in einfachster und preiswertester Weise durch Absorption von gasförmigen Formaldehyd in eine konzentrierte leichtalkalische Harnstofflösung bis das gewünschte Molverhältnis Formaldehyd/Harnstoff erreicht ist, herstellen. Eine geeignete Methode hierfür wird in der italienischen Patentschrift 586.942 beschrieben, deren einschlägiger Inhalt hierdurch zum Hinweis aufgenommen wird. Ein nach dieser Patentschrift hergestelltes Produkt ist unter dem Namen "Formurea 80" handelserhältlich. "Formurea 80" ist eine zwischen -20°C und +40°C stabile, klare visköse Flüssigkeit, die wie die Analyse zeigt, pro 100 Gew.Tle etwa 20 Gew.Tle Wasser, etwa 23 Gew.Tle Harnstoff und etwa 57 Gew.Tle Formaldehyd enthält, von welcher Menge Formaldehyd etwa 55% als Trimethylolharnstoff gebunden ist und der Rest in nicht-gebundenem Zustand vorliegt. Das Molverhältnis Formaldehyd/

Harnstoff (F/U) in "Formurea 80" beträgt etwa 5. Durch Zusatz von Harnstoff zu "Formurea 80" lässt sich dieses Molverhältnis F/U auf einen niedrigeren Wert zwischen etwa 2 und etwa 5 einstellen.

"Formurea 80" eignet sich besonders zur erfindungsgemässen Anwendung. Auch können wässrige Lösungen benutzt werden, die erhalten sind durch Zusatz von Harnstoff zu "Formurea" 80 bis zu einem Molverhältnis F/U von weniger als 5, jedoch von wenigstens 2.

Selbstverständlich lassen sich auch in anderer Weise hergestellte Trimethylolharnstoff enthaltende wässrige Lösungen zur erfindungsgemässen Anwendung benutzen.

Dimethylolharnstoff lässt sich in bekannter Weise herstellen und ist handelsüblich. Geeignete Herstellungsverfahren werden in dem Buche von P. Talet "Aminoplastes" Seiten 22 und 23 und in der französischen Patentschrift 891.569 beschrieben.

Der erfindungsgemäss behandelte Harnstoff lässt sich zu denselben Zwecken, zu denen Harnstoff normaliter angewendet wird, benutzen. Er ist völlig wasserlöslich und kann anstandslos zur Herstellung stark konzentrierter Harnstoff/Ammonnitrat, Harnstoff/Diammonphosphat- und Harnstoff/Ammoniaklösungen benutzt werden; die so erhaltenen Lösungen sind klar und bleiben bei Lagerung klar. Auch lässt er sich anstandslos zur Herstellung von Harnstoffformaldehydharzen und -leimen benutzen. Er enthält keine Bestandteile, welche bei Laub- und Bodendüngung und in Wiederkäuerfutter schädlich sind. Er schäumt nicht in wässriger Lösung und beeinträchtigt Verpackungsmaterialien, wie Polyäthylensäcke, nicht.

Der erfindungsgemäss behandelte Harnstoff backt nicht zusammen und bleibt längere Zeit freifliessend, so dass er problemlos längere Zeit in Haufen gelagert werden kann und ohne Schwierigkeiten in großer Masse transportiert werden kann, auch in Gebieten stark wechselnder Temperaturen und stark wechselnder Witterung.

Die Erfindung und ihr Effekt werden anhand nachstehender Beispiele näher erläutert.

Beispiele I - XII

Harnstoffprills mit einer Temperatur von etwa 70°C wurden in einer rotierenden Mischtrommel mit Behandlungslösungen in unterschiedlichen Dosierungen besprüht. Die Verweilzeit der Harnstoffprills in der Mischtrommel betrug etwa 7 Minuten. Sodann wurden die Prills bis auf etwa 30°C gekühlt.

Behandelte und unbehandelte Harnstoffprills wurden in 35 kg Säcke abgepackt, die unter einem Gewicht von etwa 1000 kg aufbewahrt wurden. Nach einer bestimmten Lagerzeit wurde die mittlere Zahl Brücken pro Sack ermittelt.

und die mittlere Härte der Brocken gemessen. Unter Härte wird hier die Kraft in kg verstanden, ausgeübt durch einen Dynamometer um einen Brocken von $7 \times 7 \times 5$ cm auseinanderfallen zu lassen. Auch wurde der Feuchtigkeitsgehalt der Harnstoffprills bestimmt.

Die Resultate dieser Versuche finden sich in der Tabelle A. In dieser Tabelle stellt F/U das Molverhältnis des Gesamtformaldehyds (in gebundener und freier Form) zu Harnstoff in der Behandlungslösung dar. Die Dosis ist in g Behandlungslösung pro kg behandelten Harnstoff ausgedrückt.

In den Beispielen I - V wurde als Behandlungslösung "Formurea 80" benutzt. In den Beispielen VI - XII wurden Lösungen benutzt, welche durch Zusatz von Harnstoff zu "Formurea 80", bis zum angegebenen Molverhältnis F/U, erhalten wurden.

TABELLE A

Beispiel	F/U	Dosis in g pro kg Harnstoff	Lager- zeit in Monaten ^x	% Brocken	Härte Brocken in kg	% Feuchtigkeit in Prills
Kontrolle 1	-	-	3	69	7	0,25
I	5	0,5	3	6	<1	0,22
II	5	1,0	3	0	0	0,25
III	5	2,5	3	0	0	0,27
Kontrolle 2	-	-	5	100	20	0,33
IV	5	1,5	5	30	3	0,30
V	5	2,5	5	8	<1	0,28
Kontrolle 3	-	-	3	54	8	0,17
VI	2	0,1	3	18	3	0,17
VII	2	0,25	3	0	0	0,14
VIII	2	0,5	3	0	0	0,17
IX	2	1,0	3	0	0	0,17
X	2	2,5	3	0	0	0,17
XI	3	1,0	3	0	0	0,17
XII	4	1,0	3	0	0	0,17

x bei einer Umgebungstemperatur von $10^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass ein Zusammenbacken von Harnstoffprills^{sich} gänzlich durch Besprühen derselben mit einer geeigneten Menge "Formurea 80" oder durch Zusatz von harnstoffmodifiziertem "Formurea 80" zu denselben vermeiden lässt.

Beispiele XIII - XVII

Zu inner bei der Harnstoffsynthese erhaltenen Harnstoffschmelze mit einer Harnstoffkonzentration von 99,7% wurde eben vor dem Prillen "Formurea 80"

in unterschiedlichen Dosierungen zugesetzt, worauf die Schmelze auf Prills verarbeitet wurde, die bis auf etwa 30 °C gekühlt wurden. Die so erhaltenen Prills wurden in der vorbeschriebenen Weise getestet. Die Resultate finden sich in der Tabelle B, in welcher die Dosis in g "Formurea 80" pro kg Harnstoff in der Schmelz ausgedrückt ist.

TABELLE B

Beispiel	F/U	Dosis g pro kg Harnstoff	Lager- zeit in Monaten ^x	% Brocken	Härte Brocken kg	% Feuchtigkeit in Prills
Kontrolle 4	-	-	3	54	4	0,16
XIII	5	1,0	3	0	0	0,18
XIV	5	2,5	3	0	0	0,20
XV	5	5,0	3	0	0	0,28
XVI	5	7,5	3	0	0	0,37
XVII	5	15,0	3	0	0	0,67

x bei einer Umgebungstemperatur von 10° ± 5°C

Beispiele XVIII - XIX

Harnstoffprills wurden in der für die Beispiele I - XII beschriebenen Weise behandelt und getestet. Als Behandlungslösung wurde eine 20%-ige wässrige Lösung von handelsüblichem Dimethylolharnstoff benutzt. Die Resultate finden sich in der Tabelle C, in welcher die Dosis in g Dimethylolharnstoff pro kg behandelten Harnstoff ausgedrückt ist.

Im Beispiel XVIII wurden die Prills ohne Trocknung dem Test unterzogen. Im Beispiel XIX wurden die behandelten Prills zunächst während 30 Minuten mit Luft von 100°C getrocknet, bevor sie getestet werden.

TABELLE C

Beispiel	Dosis g pro kg Harnstoff	Lager- zeit in Monaten ^x	% Brocken	Härte Brocken kg	% Feuchtigkeit in Prills
Kontrolle 5	-	1,5	100	8	0,27
XVIII	1,0	1,5	35	5	0,78
XIX	1,0	1,5	0	0	0,30

x bei einer Umgebungstemperatur von 35°C

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass ein Zusammenbacken von Harnstoffprills auch durch eine Besprühung mit einer Dimethylolharnstoff enthaltenden wässrigen Lösung vermieden wird, besonders wenn die Prills nach der Besprühung getrocknet werden.

VERGLEICHVERSUCHE

In einer Reihe von Versuchen wurden einer bei der Harnstoffsynthese erhaltenen Harnstofflösung mit einem Harnstoffgehalt von 95% mehrere Stk zugegeben, w. auf die Lösung auf Prills verarbeitet wurde, die bis auf etwa 30°C gekühlt wurden. Die Resultate finden sich in der Tabelle D.

Kondensationsprodukt A ist ein nach den Beispielen der U.S.-Patentschrift 3.112.343 hergestelltes Präparat. Das Produkt besteht aus Harnstoffeinheiten, welche durch Methylengruppen ($-\text{CH}_2-$) verbunden sind.

TABELLE D

Vergleichs- versuch	Zusatz	Dosis g pro kg Harn- stoff	Lager- zeit in Monaten ^x	% Brocken	Härte Brocken kg	% Feuchtig- keit in Prills
1	kein	-	3	46	5	0,39
2	Kondensations- produkt A	5,0	3	6	<1	0,37
3	Formalin	3,9	3	62	5	0,40
4	Formurea 80	2,5	3	4	<1	0,31

x bei einer Umgebungstemperatur von 20°C

Bei den Versuchen 2, 3 und 4 wurden die Mengen des Zusatzes derart gewählt, dass die zugesetzte Menge Formaldehyd (freies und/oder gebundenes) immer dieselbe war.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden Harnstoffprills in der für die Beispiele I - XII beschriebenen Weise behandelt und getestet.

Produkt B ist ein alkalisches Gemisch aus Harnstoff und Formalin mit einem Molverhältnis F/U von 1,30, hergestellt nach der U.S. Patentschrift 3.477.842. Diese Mischung enthält etwa 40% Wasser.

Produkt C ist eine Mischung aus Polyvinylacetat, einem Harnstoffformaldehydkondensat und einem Detergens, welche Mischung handelsüblich ist.

Die Resultate dieser zweiten Reihe von Versuchen finden sich in der Tabelle E.

TABELLE E

Vergleichs- versuch	Behandlungs- mittel	Dosis g pro kg Harn- stoff	Lager- zeit in Monaten ^x	% Bröckchen	Härt Bröckchen kg	% Feuchtigkeit in Prills
5	kein	-	3	37	6	0,38
6	Produkt B	2,5	3	100	7	0,46
7	Formurea 80	1,0	3	1	<1	0,47
8	kein	-	3	69	6,9	0,25
9	Produkt C	0,25	3	46	4,3	0,24
10	Produkt C	0,50	3	38	4,7	0,23
11	Produkt C	0,75	3	26	3	0,25
12	Produkt C	1,0	3	28	3	0,25

^x bei einer Umgebungstemperatur von 20°C

Bei Versuch 6 wurden die mit Produkt B besprühten Prills zunächst während 30 Minuten bei 100°C getrocknet und erst daraufhin dem Test unterzogen.

Beispiel XX

Während der Winterzeit wurden Harnstoffprills in zwei im Freien befindlichen Silos gelagert.

In einem 4000 kg-Silo wurden während 3½ Monate Prills gelagert, die mit 1 g "Formurea 80" pro kg Harnstoff besprüht worden waren. In einem 8000 kg-Silo wurden während 5½ Monate Prills gelagert, welche durch Prillen einer Harnstoffschmelze der 5 g "Formurea 80" pro kg Harnstoff in der Schmelze zugegeben worden war, erhalten worden waren. Die Silos waren an der Unterseite mit Löschschiebern ausgestattet.

Nach vergangener Lagerzeit zeigte sich, dass der Inhalt beider Silos völlig freifliessend war. Die Prills strömten glatt aus den Silos hinaus. Mitunter blieb an den Wänden eine Kruste in einer Dicke von 8 - 10 cm hängen, bei weiterer Entleerung der Silos fielen solche Krusten jedoch von selbst völlig auseinander.

Erfahrungsgemäss können unbehandelte Harnstoffprills, die in derselben Weise und während einer gleichen Periode in einem Silo gelagert gewesen sind, nicht anders als durch Lösen mit Wasser aus dem Silo entfernt werden, weil sie zu einem massiven Klumpen zusammengebacken sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verhindern der N igung des Harnstoffs, zusammenzubacken, durch Behandlung mit einer wässrigen Lösung eines Kondensationsprodukts aus Harnstoff und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung benutzt wird, die eine wirksame Menge Dimethylolharnstoff und/oder Trimethylolharnstoff enthält, welche Lösung etwa 2 bis etwa 5 Mol gebundenes und freies Formaldehyd pro Mol Harnstoff enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Harnstoffkristalle, -körner, -prills u.dgl. mit der wässrigen Lösung behandelt werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Masse der Harnstoffkristalle, -körner, -prills u.dgl. mit der wässrigen Lösung vermischt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Menge Lösung benutzt wird, welche 3 - 300 g Dimethylolharnstoff und/oder Trimethylolharnstoff pro 100 kg zu behandelnden Harnstoff enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Menge der Lösung benutzt wird, die 30 - 150 g Dimethylolharnstoff und/oder Trimethylolharnstoff pro 100 kg zu behandelnden Harnstoff enthält.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine im wesentlichen Trimethylolharnstoff enthaltende Lösung mit einem Wassergehalt von höchstens etwa 20% benutzt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine im wesentlichen Dimethylolharnstoff enthaltende Lösung benutzt wird und die behandelten Harnstoffkristalle, -körner, -prills u.dgl. getrocknet werden, bis das zugegebene von der Behandlungslösung herrührende Wasser entfernt ist.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoffkörper in warmem Zustand mit der Lösung behandelt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoffkörper nach der Behandlung bis auf eine unter 35°C liegende Temperatur gekühlt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine Harnstofflösung oder -schmelze mit der wässrigen Lösung des Kondensationsprodukts vermischt wird und die erhaltene Mischung auf Harnstoffkristalle, -körner, -prills u.dgl. verarbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass eine solche Menge wässrige Lösung benutzt wird, dass diese pro 100 kg Harnstoff in der zu behandelnden Lösung oder Schmelze 30 - 500 g Dimethylolharnstoff und/oder Trimethylolharnstoff enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine solche Menge wässrige Lösung benutzt wird, dass diese pro 100 kg Harnstoff in der

zu behandelnden Lösung oder Schmelze 60 - 300 g Dimethyl harnstoff und/
der Trimethylharnstoff enthält.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 - 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine im wesentlichen Trimethylharnstoff enthaltende wässrige Lösung benutzt wird.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 10 - 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine im wesentlichen Dimethylharnstoff enthaltende wässrige Lösung benutzt wird.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 6 und 8 - 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung benutzt wird, die pro 100 Gew.Tle etwa 20 Gew.Tle Wasser, etwa 23 Gew.Tle Harnstoff und etwa 57 Gew.Tle Formaldehyd enthält, von welchem Formaldehyd etwa 55% im wesentlichen als Trimethylharnstoff gebunden ist und der Rest in nicht-gebundenem Zustand vorliegt, in welcher Lösung das Molverhältnis Formaldehyd/Harnstoff etwa 5 beträgt.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 10 - 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoffkörper nach der Behandlung bis auf eine Temperatur unter 35°C gekühlt werden.

16. Verfahren, die Neigung des Harnstoffs, zusammenzubacken, zu verhindern, wie in der Beschreibung beschrieben.

17. Verfahren, die Neigung des Harnstoffs, zusammenzubacken, zu verhindern, wie in den Beispielen beschrieben.

18. Harnstoffkristalle, -körner, -prills u.dgl. mit einer verringerten Neigung, zusammenzubacken, erhalten mit dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 18.